# Rec'd PCT/PTO

09 MAR 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

(43) 国際公開日 2004年3月18日(18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号

(51) 国際特許分類?:

WO 2004/022804 A1

C22C 9/02

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/011492

(22) 国際出願日:

2003 年9 月9 日 (09.09.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-262677 特願2003-92217

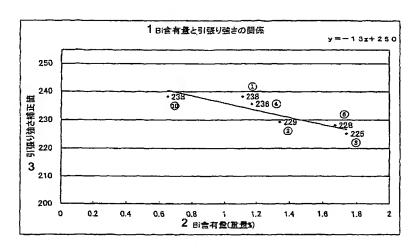
2002年9月9日(09.09.2002) 2003年3月28日(28.03.2003)

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会 社キッツ (KITZ CORPORATION) [JP/JP]; 〒261-8577 千葉県 千葉市美浜区中瀬一丁目 10番1 Chiba (JP). (72) 発明者; および

- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒瀬 一人 (KUROSE, Kazuhito) [JP/JP]; 〒408-8515 山梨県 北 巨摩郡長坂町 長坂上条2040番地 株式会社 キッツ長坂工場内 Yamanashi (JP). 平田 幸宏 (HI-RATA, Yukihiro) [JP/JP]; 〒408-8515 山梨県 北巨摩郡 長坂町 長坂上条2040番地 株式会社キッツ長坂 工場内 Yamanashi (JP). 小笹 友行 (OZASA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒408-8515 山梨県 北巨摩郡長坂町 長坂上条 2040番地株式会社キッツ長坂工場内 Yamanashi (JP). 照井 尚徳 (TERUI, Hisanori) [JP/JP]; 〒408-8515 山梨県 北巨摩郡長坂町 長坂上条2040番地 株式 会社キッツ長坂工場内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 小林 哲男 (KOBAYASHL, Tetsuo); 〒105-0004 東京都港区新橋6丁目17番2号 御成門ビル別館7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): AU, CA, CN, KR, US.

/続葉有/

- (54) Title: COPPER BASE ALLOY, AND CAST INGOT AND PARTS TO BE CONTACTED WITH LIQUID
- (54) 発明の名称: 銅基合金とその合金を用いた鋳塊・接液部品



- 1...RELATIONSHIP BETWEEN BI CONTENT AND TENSILE STRENGTH
- 2...Bi CONTENT (WT %)
- 3...TENSILE STRENGTH, CORRECTED VALUE

(57) Abstract: A copper base alloy which comprises, in wt %, 2.8 to 5.0 % of Sn, 0.4 to 3.0 % of Bi, more than 0 and not more than 0.35 % of Se and is characterized in that it has improved mechanical properties while securing a specified degree of machinability and the soundness of a cast product using the alloy; a cast ingot produced by the use of the alloy; and parts to be contacted with a liquid which are manufactured by forming the alloy. The copper alloy contains decreased amounts of rare elements (Bi, Se and the like) being alternative elements for Pb, allowing the reduction of its production cost, and also exhibits mechanical properties comparable with or superior to those of a conventional

⋛







添付公開書類: 一 国際調査報告書 Rec'd PCT/PTO 09 MAR 2005

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

bronze alloy (CAC406) available on the market while securing the machinability comparable with that of the CAC406. The above have been achieved by a correct perspective for true properties of the rare elements (Bi, Se and the like) being alternative elements for Pb and by the suppression of the occurrence of structural defects through the elucidation of the effect on the soundness of a cast product of the decrease of the alternative elements for Pb.

#### (57) 要約:

Pbの代替成分である希少元素(Bi、Seなど)等の真の特性を正確に捉えることにより、合金中の希少元素(Bi、Seなど)の含有量を低減しても、従来から一般に用いられてきた青銅合金(CAC406)と同等の切削性を確保しつつ、CAC406と同等以上の機械的性質を有すると共に、未解明であったPbの代替成分(Bi、Seなど)の減少が鋳物の健全性に与える影響を解明することで、鋳造欠陥の発生を抑制することを可能にし、更には、希少元素の低減により、安価に製造可能とした銅基合金とその合金を用いた鋳塊・接液部品を提供する。

少なくとも、 $Sn:2.8\sim5.0$ 重量%、 $Bi:0.4\sim3.0$ 重量%、 $0<Se\leq0.35$ 重量%を含有することにより、所定の切削性、及び鋳物の健全性を確保しつつ、機械的性質を向上させた銅基合金であり、この合金を用いて製造した鋳塊と加工成形された接液部品である。

1

#### 明 細 書

銅基合金とその合金を用いた鋳塊・接液部品

#### 技術分野

本発明は、所定の切削性を確保しつつ、機械的性質を向上させ、更には、鋳造性をも向上させた銅基合金とその合金を用いた鋳塊・接液部品に関する。

#### 背景技術

合金のうち、特に、青銅鋳物(CAC406)は、鋳造性、耐食性、 被削性、耐圧性に優れ、溶融時の湯流れが良好であり、ある程度複雑な 形状の鋳物部品に適しているため、従来より、バルブ、コック、継手等 の一般配管器材などにも多く用いられている。

このCAC406は、健全な鋳物が得られやすく、重量比で5%程度のPbを含有しているので、被削性が特に良好であるため、この種の配管器材用の接水金具に多く使用されている。

この青銅合金をバルブ等の接水金具の材料に使用する場合、青銅鋳物にほとんど固溶されることなく含有されている鉛が、水中に溶出して水質を悪化させる結果となる。この現象は、特に前記接水金具内に水が滞留した場合、顕著となる。、

そこで、現在、いわゆる鉛レス銅合金の開発が行われ、いくつかの改 良合金が提案されている。

その代表例を以下に説明する。

例えば、銅合金中の鉛に代えてBiを添加し、切削性を上げ、脱亜鉛を防止した鉛レス銅合金が提案されている(特公平5-63536号公

報、第2-3頁参照)。

また、BC6(CAC406)等にCaを添加して、主にPとの化合物(CaP、Ca $_8$ P $_2$ )を形成させ、切削くずを細かくする作用を得ることにより、切削性を向上させた無鉛青銅が提案されている(特許第 2949061号公報、第2-3頁、第2図参照)。

この場合は、CaPの金属間化合物を析出させることを特徴としているが、銅合金中へのCa添加はCaが活性金属である為、酸化が激しく歩留まりが著しく低いため実用上使用が困難である。

他例として、切削性向上のためのBi添加による鋳造時のポロシティ発生を、Sbの添加により抑制し、機械的強度を上げた無鉛青銅が提案されている(特許第2889829号公報、第3-6頁参照)。この場合のNiの添加については、マトリックスの強化と偏析の防止を狙って添加したものである。

その他、Tiを添加し、置換型金属間化合物として結晶を微細化すると共に、Bを添加し、侵入型金属間化合物として結晶粒界強度を補強した青銅鋳物材料が提案されている(特許第2723817号公報、第2-10頁参照)。

また、他例として、Biを添加して切削性、耐焼付性を改善すると共に、Sn、Ni、Pを添加して、耐脱亜鉛性と機械的性質を確保した無鉛快削青銅合金が提案されている(特開2000-336442号公報、第3-4頁参照)。

さらに、他例として、SeとBiの添加により、特にSe-Zn化合物を析出させ、機械的性質及び切削性をCAC406と同等とした青銅合金が提案されている(米国特許第5614038号明細書、第1-4頁参照)。

上記のように、提案されている鉛レス青銅合金材料は、何れも、JI

S H5120の青銅合金(CAC406)規定値(引張り強さ195N/mm²以上、伸び15%以上)を確保しているものの、市場に流通しているCAC406材の上記各特性は、引張り強さが240N/mm²前後、伸びが33%前後と、JISの規格値を大幅に上回るものであり、そのため、この市場流通材と同等の機械的特性、及び切削性を確保できる合金が開発されていないのが現状であった。

また、上記鉛レス青銅合金は、Pbの代替成分としてSe、Bi等を添加しているが、これらの元素は高価な希少元素であることから、希少元素の添加量を低減しつつ、市場流通材のCAC406と同等の上記各特性を確保した合金の開発が求められていた。

さらに、上記鉛レス青銅合金は、機械的特性や切削性の向上に注目して提案されているものであるが、Pbは鋳物の健全性にも寄与している成分であり、鉛レス青銅合金において鋳物の健全性をどのように確保するかという点については、未解明であった。

本発明は、鋭意研究の結果開発に至ったものであって、その目的とするところは、Pbの代替成分である希少元素(Bi、Seなど)等の真の特性を正確に捉えることにより、合金中の希少元素(Bi、Seなど)の含有量を低減しても、従来から一般に用いられてきた青銅合金(CAC406)と同等の切削性を確保しつつ、CAC406と同等以上の機械的性質を有すると共に、未解明であったPbの代替成分(Bi、Seなど)の減少が鋳物の健全性に与える影響を解明することで、鋳造欠陥の発生を抑制することを可能にし、更には、希少元素の低減により、安価に製造可能とした銅基合金とその合金を用いた鋳塊・接液部品を提供することにある。

#### 発明の開示

上記の目的を達成するため、本発明は、 $Sn:2.8\sim5.0$ 重量%、 $Bi:0.4\sim3.0$ 重量%、 $0<Se\leq0.35$ 重量%を含有することにより、所定の切削性、及び鋳物の健全性を確保しつつ、機械的性質を向上させた銅基合金である。

上記Seの含有量は、好ましくは0.2重量%以下とした銅基合金である。

更に、Snは、3.5~4.5重量%を含有し、Pは、0<P<0.5重量%を含有し、Niは、3.0重量%以下を含有した銅基合金である。

また、他の発明は、少なくとも、Sn、Bi、Seを含有した銅基合金であって、このうちPbの代替成分による非固溶物量を、1.0Vol%以上含有し、鋳造欠陥の発生を抑制した銅基合金である。

上記非固溶物量を少なくとも、Biにより確保した銅基合金であり、 或は非固溶物量を少なくとも、Bi、Seにより確保した銅基合金であ る。

また、上記非固溶物量の含有を、4.90Vol%以下とした銅基合金である。

更に、他の発明は、上記銅基合金を用いて製造した鋳塊と加工成形された接液部品である。

上述の本発明によると、Pbの代替成分である希少元素(Bi、Seなど)等の真の特性を正確に捉えることにより、合金中の希少元素(Bi、Seなど)の含有量を低減しても、従来から一般に用いられてきた青銅合金(CAC406)と同等の切削性を確保しつつ、CAC406と同等以上の機械的性質を有することが可能となった。

さらに、本発明は、未解明であった P b の代替成分 (B i 、S e など) の減少が鋳物の健全性に与える影響を解明したことにより、鋳造欠陥の

発生を抑制することが可能となった。

他の発明は、効果的に非固溶物量を確保することが可能となり、鋳造 欠陥の発生を抑制し、耐圧性等に優れた鉛レス銅基合金を得ることが可 能となった。

更に、他の発明によると、希少元素(Bi、Seなど)の低減により、低コストで希少元素(Bi、Seなど)を含有する銅基合金とその合金を用いた鋳塊・接液部品を製造することが可能となった。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、引張り試験におけるBi含有量と引張り強さの関係を示したグラフである。

第2図は、引張り試験におけるBi含有量と伸びの関係を示したグラフである。

第3図は、引張り試験におけるSe含有量と引張り強さの関係を示したグラフである。

第4図は、引張り試験におけるSe含有量と伸びの関係を示したグラフである。

第5図は、引張り試験におけるSn含有量と引張り強さの関係を示したグラフである。

第6図は、引張り試験におけるSn含有量と伸びの関係を示したグラフである。

第7図は、引張り試験におけるZn含有量と引張り強さの関係を示したグラフである。

第8図は、引張り試験におけるZn含有量と伸びの関係を示したグラフである。

第9図は、引張り試験におけるNi含有量と引張り強さの関係を示し

たグラフである。

第10図は、引張り試験におけるNi含有量と伸びの関係を示したグラフである。 .

第11図は、切削性試験におけるBi含有量と切削性の関係を示したグラフである。

第12図は、切削性試験におけるSe含有量と切削性の関係を示したグラフである。

第13図は、切削性試験におけるSn含有量と切削性の関係を示した グラフである。

第14図は、切削性試験におけるZn含有量と切削性の関係を示したグラフである。

第15図は、階段状鋳物試験片の鋳造方案を示した説明図である。

第16図は、染色浸透探傷試験の試験結果 (No. 1~No. 7)を示した写真である。

第17図は、染色浸透探傷試験の試験結果 (No. 8~No. 14) を示した写真である。

第18図は、非固溶物 (Bi相、Se-Zn相)を示した金属組織写真(倍率400倍)である。

第19図は、Bi含有量とBi相析出量の関係を示したグラフである。 第20図は、Se含有量とSe-Zn相析出量の関係を示したグラフ である。

第21図は、近似直線 a を用いた補正方法を示した概念説明図である。 第22図は、近似直線 b を用いた補正方法を示した概念説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に設述するために、添付の図面によってこれを説明

する。

本発明の銅基合金は、Pbの代替成分である希少元素(Bi、Seなど)等、各元素の真の特性を正確に捉え、各元素の真の特性に基づいて本発明における銅基合金の組成範囲として開発された銅基合金であり、所定の切削性、及び鋳物の健全性を確保しつつ、機械的性質を向上させるための最も好適な組成範囲により構成されており、以下に、本発明における銅基合金とその合金を用いた鋳塊・接液部品の一実施形態を説明する。

本発明における銅基合金は、少なくとも、 $Sn:2.8\sim5.0$ 重量%、 $Bi:0.4\sim3.0$ 重量%、 $0<Se\leq0.35$ 重量、及び残部Cuと不可避不純物からなる形態を採用している。

また、本発明における銅基合金の好ましい形態は、Sn:2.8~5. 0重量%、Bi:0.4~3.0重量%、0<Se≦0.35重量、Z n:5.0~10.0重量%、Ni:3.0重量%以下、0<P<0. 5重量%、Pb:0.2重量%未満、及び残部Cuからなる銅基合金で ある。

なお、上記 S e の含有量は、0.2 重量%以下が好ましく、上記 S n の含有量は、3.5~4.5 重量%が好ましい。

本発明における銅基合金の組成範囲とその理由について説明する。

Bi: 0. 4~3. 0重量%

切削性を向上させるために有効である。鋳造の凝固過程で鋳造品に発生するポロシティに入り込み、引け巣等の鋳造欠陥の発生を抑制し、鋳物の健全性を確保するためには、0.2重量%以上のSeの含有と共に、Biを0.4重量%以上含有することが有効である。

一方、必要とされる機械的性質を確保するためには、3.0重量%以下とすることが有効であり、とりわけ1.7重量%以下とすることが含

WO 2004/022804

有量を抑えつつ、機械的性質を十分確保するために有効である。

実用的には、Seの含有と共にBiを0.8~1.7重量%含有することが好ましく、Seの最適含有量も考慮すると、約1.3重量%が最適である。

Se: 0 < Se ≤ 0. 35重量%

銅合金中にBi-Se、Se-Zn、Cu-Seの金属間化合物として存在し、Biと同様に、切削性や鋳物の健全性の確保に寄与する成分である。

従って、Seの含有は、Biの含有量を抑えつつ、機械的性質や後述する鋳物の健全性の確保に有効である。

ここで、量産レベルにおける銅基合金の引張り強さ等の機械的特性値は、鋳物の成分値が略同一でも、鋳造条件により、約20%の範囲内で変動するものであることが、発明者の経験により判明している。この変動により、引張り強さが最も低い値となった場合でもJISの規格値を満たすには、後述するSe含有量と引張り強さとの関係を表したグラフ(第3図)において、最高値(約250)の約97%の引張り強さを確保する必要があることから、0.35重量%を上限値とした。またSeは、微量の含有でも鋳物の健全性の確保に寄与するが、その作用を確実に得るためには、0.1重量%以上の含有が有効であり、この値を好適な下限値とした。とりわけ約0.2重量%が最適である。

Sn: 2. 8~5. 0 重量%

α相に固溶し、強度、硬さの向上、及びSnO<sub>2</sub>の保護皮膜の形成により、耐磨耗性と耐食性を向上させるために含有する。Snは、実用成分範囲において、含有量を増やすにつれて、切削性を直線的に低下させる元素である。

従って、含有量を抑えつつ、さらには耐食性を低下させない範囲で、

機械的性質を確保することが必要となる。

より好ましい範囲として、Sn含有量の影響を受けやすい伸びの特性に注目し、後述するSn含有量と伸びとの関係を表したグラフ (第6図)において、最高値 (Sn=4.0重量%付近)の伸びを鋳造条件等が多少変化しても確実に得られる範囲として、3.5 $\sim$ 4.5重量%を見出した。

また、従来Snは、含有量が増えるにつれてマトリックスを強化し、機械的特性を向上させる成分として知られていたが、鋭意研究の結果、後述するSn含有量と引張り強さとの関係を表したグラフ(第5図)に示すように、低領域では、Snの含有量の増加に伴い、引張り強さが向上するが、4.4重量%付近でピークとなり、それ以上の含有では、引張り強さは低下する。さらに、Sn含有量と伸びとの関係も、引張り強さの特性と略同じ傾向を示すという特性を得た。

Zn:5.0~10.0重量%

切削性に影響を与えずに、硬さや機械的性質、とりわけ伸びを向上させる元素として有効である。

また、Znは、溶湯中へのガス吸収によるSn酸化物の生成を抑制し、溶湯の健全性にも有効であるので、この作用を発揮させるために5.0 重量%以上の含有が有効である。より実用的には、BiやSeの抑制分を補う観点から7.0重量%以上の含有が望ましい。

一方、Znは、蒸気圧が高いので、作業環境の確保や、鋳造性を考慮すると、10.0重量%以下の含有が好ましい。経済性も考えると、とりわけ約8.0重量%が最適である。

Ni:3.0重量%以下

Niを全く含まない場合でも、後述する関係式Aを満たすことにより、 必要な引張り強さなどの機械的性質は得られるが、より効果的に合金の 機械的性質を向上する場合に添加する。Niは、ある一定量までは α 固溶体に固溶し、マトリックスを強化させ、機械的性質を向上させる。それ以上の含有は、Cu、Snと金属間化合物を形成し、切削性を向上させる一方、機械的性質を低下させる。

機械的強度を向上させるためには、NiO.2重量%以上の含有が有効であるが、機械的強度のピークが、約O.6重量%に存在する。よって、好適なNi含有量をO.2~O.75重量%とした。

P:0<P<0.5重量%

銅合金溶湯の脱酸を促進し、健全な鋳物、連鋳鋳塊を製作することを 目的として、0.5重量%未満を添加する。過剰の含有は固層線が低下 し偏析を起こしやすく、また、P化合物を生じ脆弱化する。

従って、型鋳造の場合は、200~300ppmの含有が好ましく、 連続鋳造の場合には、0.1~0.2重量%の含有が好ましい。

P b: 0. 2 重量%未満

Pbを積極的に含有させない不可避不純物の範囲として、0.2重量%未満とした。

さらに、本発明における銅基合金は、少なくとも、Sn、Bi、Seを、 $-3.6Sn^2+32Sn-13Bi-30(Se-0.2)-26Ni^2+32Ni+(185±20)>195の関係式を満たす範囲で含有することにより、引張り強さを向上させた銅基合金である。$ 

また、上記関係式に各成分値を代入することにより、材料の量産レベルでの材料特性を、その都度、実験を行わずとも把握でき、JISなどの規格を満足する銅基合金を得ることができる。なお、上記関係式の詳細については、後述する。

さらに、本発明における銅基合金は、少なくとも、Sn、Bi、Seを、-1.  $8Sn+10Bi+6Se+(79\pm2)>80の関係式を$ 

満たす範囲で含有することにより、CAC406と略同等の切削性を確保した銅基合金である。

また、上記関係式に各成分値を代入することにより、材料の量産レベルでの材料特性を、その都度、実験を行わずとも把握でき、JISなどの規格を満足する銅基合金を得ることができる。なお、上記関係式の詳細については、後述する。

本発明における銅基合金は、少なくとも、Sn、Bi、Seを含有した銅基合金であって、このうちPbの代替成分による非固溶物量を、1.0 Vol%以上含有し、鋳造欠陥の発生を抑制している。

非固溶物量とは、実用範囲内で合金中のマトリックスに固溶せず、結晶粒界や粒内に存在する元素や化合物のことをいい、この非固溶物は、青銅鋳物特有の凝固様式によるミクロポロシティーに侵入し、これを埋める作用を有するので、引け巣等の鋳造欠陥の発生を抑制し、鋳造品の耐圧性を確保した健全な鋳物を得ることができる。

本発明における銅基合金は、この非固溶物量を、少なくともBiにより、或いは少なくともBi、Seにより確保している。なお、非固溶物量の含有は、4.90Vol%以下とすることが望ましい。

上記した本発明における銅基合金は、鋳塊(インゴット)や連続鋳造品等の中間品として提供したり、直接、鋳造・加工成形した接液部品に適用する。

この接液部品は、例えば、飲料水用のバルブ、ステム、弁座、ジスク等のバルブ部品、水栓、継手等の配管器材、給排水管用機器、接液するストレーナ、ポンプ、モータ等の器具或は、接液する水栓金具、更には、給湯機器などの温水関連機器、上水ラインなどの部品、部材等、更には、上記最終製品、組立体等以外にもコイル、中空棒等の中間品にも広く適用することができる。

また、上記した本発明における銅基合金の組成範囲を定めるにあたり、 鋭意研究の結果、各元素の真の特性を捉えることができる方法を発見し、 引張り試験、切削性試験から得られるデータを正確に分析し、本発明に おける銅基合金の組成範囲としている。

上記方法について説明すると、引張り試験では、供試材毎に各元素の含有量が異なるため、例えば、Snが合金に与える影響を評価しようとしても、他の元素の影響を受けた実測値を基に評価しなければならず、Snの真の特性を捉えることができなかった。そこで、他の元素変動の影響を取り除くため、以下のように評価した。

### (過程1)

まず、Seの特性を見出すため、Se以外の成分が比較的近い値となる供試品を数点抽出し(例えば、後述する試験例において、表1、3、4記載の供試品No.14~18)、実測値を基にSe含有量と引張り強さとの関係を特性グラフに表し、近似直線aを描く。概念図として第21図に示す。

#### (過程2)

次に、Biの特性を見出すため、Bi以外の成分が比較的近い値となる供試品を数点抽出し(例えば、後述する試験例において、表1、3、4記載の供試品No.1~4,6,10)、実測値を基にBi含有量と引張り強さとの関係を特性グラフに表す。この際、Se含有量の変動の影響を上記Seの特性グラフを基に補正する。

例えば、後述する試験例において、供試品No.3と供試品No.4 を比較し、Biの含有量が1.74と1.17における引張り強さへの 影響を比較する場合には、Seの含有量が0.12と0.25とで異なっていることに基づく引張り強さの増減分を差し引く補正を行う。

具体的には、Se含有量の基準値(ここでは0.2とする)を設定し、

なお、上記基準値は評価対象の供試品におけるSe含有量の平均値を 用いることにより、補正値が実際の引張り強さが取り得る数値範囲に収 まるので、合金の特性を把握しやすくなるが、基準値を0とするような 補正を行ってもよい。

#### (過程3)

次に、Snの特性を見出すため、Sn以外の成分が比較的近い値となる供試品を数点抽出し(例えば、後述する試験例において、表1、3、4記載の供試品No.5,11~13,24~26)、実測値を基にSn含有量と引張り強さとの関係を特性グラフに表す(図示しない)。この際、Se、Bi含有量の変動の影響を、上記Se、Biのグラフにおける近似直線a、bを基に補正する。

#### (過程4)

過程1に戻り、Bi、Sn含有量の変動の影響を、上記Sn、Biのグラフを基に補正する。

#### (過程5)

以下、過程1、過程2、過程3を数回繰り返し、収束値を得る。

このようにして、他の元素の影響を取り除いた特性値が得られる。例 えば、後述する試験例に示すように、これを補正値として表4、表5に 表すと共に、第1図~第14図にグラフとして表す。

すなわち、各元素において基準含有量と供試品の実含有量との差を求

め、この含有量の差に基づく引張り強さ等の合金特性値の増減値を算出 し、この増減値を用いて特定元素に対する実合金特性値を補正すること により、Sn等の特定元素の含有量が合金の特性に与える影響を評価し た。

次に、本発明における銅基合金の試験例を含んだ実施例を説明する。 なお、表1、2に示す成分は、引張り試験片、切削性試験片を実際に 分析した結果であり、特に、Pb成分は不純物レベル (0.02重量% 以下)であり、また、Sb成分も不純物レベル (0.2重量%未満)と なっている。

#### (引張り試験)

引張り試験片は、JIS4号試験片(CO₂鋳型)とし、試験条件は、 鋳込み温度1130℃、アムスラー試験機にて試験を行った。

引張り試験の試験結果を表3に示す。

#### (切削性試験)

切削性試験片は、円柱状の被削物を旋盤にて旋削加工し、バイトに掛かる切削抵抗を青銅鋳物 CAC406の切削抵抗を100とした切削性指数で評価した。 試験条件は、鋳込み温度1180℃ (CO2 鋳型)、被切削物の形状φ31×260mm、表面粗さR<sub>A</sub>3.2、切り込み深さ片肉3.0mm、旋盤回転数1800rpm、送り量0.2mm/rev、油使用無しである。

切削性試験の試験結果を表3、表5に示す。

表 1

成分值1

No		化学	<b>或</b> 分值(	単位:重	量%、但	LPItp	pm)	
	Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Ni	РЬ	Р
1	87.7	7.9	3.17	1.11	0.11	0	0	277
2	87.7	7.56	3.18	1.34	0.12	0	0.01	281
3	87.5	7.55	3.05	1.74	0.12	0	0	256
4	87.5	7.8	3.24	1.17	0.25	0	0	259
5	87.4	7.8	3.21	1.36	0.24	0	0.01	243
6	87.4	7.51	3.12	1.67	0.23	0	0.01	290
7	87.2	7.74	3.43	1.2	0.4	0	0.02	260
8	87	8.06	3.26	1.41	0.27	0	0	261
9	86.5	7.8	3.05	1.77	0.4	0	0	276
10	88.3	7.72	3.17	0.65	0.12	0	0	271
11	86.4	7.92	4.1	1.29	0.23	0	0.01	256
12	89.6	5.54	3.54	1.53	0.24	0	0.01	281
13	85.4	7.7	5.31	1.34	0.23	0	0.02	281
14	86.9	7.79	3.77	1.53	0	0	0.01	301
15	86.3	7.75	4.04	1.77	0.18	0	0.01	312
16	86.2	7.54	4.16	1.68	0.35	0	0.01	286
17	86.1	7.82	4.02	1.62	0.5	0	0.01	272
18	85.9	7.93	3.91	1.46	0.75	0	0.01	279
19	87.35	7.91	3.13	1.33	0.25	0.24	0	239
20	87.1	7.5	3.21	1.39	0.23	0.59	0	230
21	86.1	7.76	3.42	1.55	0.29	0.79	0.01	257
22	86.5	7.72	3.12	1.33	0.25	0.9	0.01	290
23	86.1	7.91	3.13	1.34	0.25	1.14	0.01	267
24	85.8	7.8	4.39	1.46	0.24	0.25	0	260
25	85.1	7.66	5.36	1.35	0.21	0.23	0	270
26	88.3	7.87	2.22	1.04	0.52	0	0	275
27	85.5	9.66	3.15	1.38	0.23	0	0	271
28	85.4	9.4	3.28	1.38	0.26	0.25	0	290
29	88.9	5.81	3.3	1.47	0.25	0.25	0	257

表 2 成分値 2



No	化学成分値(単位:重量%、但LPはppm)										
	Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Ni	РЬ	Р			
30	87.7	8.04	3.25	0.61	0.37	0	0	267			
31	88.9	7.92	2.22	0.56	0.34	0	0.01	263			
32	86.8	7.87	4.25	0.61	0.4	0	0.01	253			
33	87.5	7.92	3.15	1.04	0.5	0	0.02	273			
34	88.4	7.69	2.32	1.01	0.53	0	0.02	268			
35	86.5	7.79	4.24	0.99	0.53	0	0.01	251			
36	87.9	8.11	3.31	0.4	0.21	0	0.02	289			
37	87.7	8	3.17	0.78	0.44	0	0.01	284			
38	87.1	7.93	3.16	0.58	0.36	0.75	0.02	281			
39	88.3	7.33	3.19	0.73	0.37	0	0.01	287			
40	87.2	7.37	3.07	0.69	0.37	0.95	0.02	270			
41	86.3	8.39	4.05	1.25	0	0	0	251			
42	86.2	8.30	4.08	1.22	0.16	0	0	249			

表 3

各特性試験結果、及び計算値

			試験	結果			
No	引張り強	さ N/mm <sup>2</sup>	伸	び	切削性		
	実測	計算	実測	計算	実測	計算	
1	232	235	28	29	85	85	
2	223	232	26	26			
3	220	226	22	22			
4	231	233	29	28			
5	230	231	28	26	90	89	
6	224	226	25	23	92	92	
7	223	230	26	27			
8	217	230	25	26			
9	205	220	21	21			
10	232	241	31	32			
11	237	236	28	29	86	86	
12	223	231	23	23	90	90	
13	230	232	21	23			
14	243	233	28	27			
15	240	231	27	25			
16	235	228	26	25	91	92	
17	232	224	26	25			
18	228	219	25	24			
19	236	236	29	29	88	86	
20	240	241	31	30			
21	236	238	32	30			
22	239	238	33	30			
23	234	233	28	29			
24	236	240	27	30			
25	230	221	23	25			
26	231	215	19	19			
27	227	230	32	29	88	89	
28	234	237	30	31			
29	228	236	24	25		1	

表 4

各特性補正値

No	引張り補正値					伸び補正値				切削補正値		
	Bi用	Ni用	Sn用	Se用	Bi用	Ni用	Sn用	Se用	Zn用	Bi用	Se用	Sn用
1	238				26					86	83	84
2	229				25							
3	225				20							
4	236				28				22			
5		234	229		27		27		22	91	85	86
6	228				24					93	84	85
7					27							
8					24							
9					20							
10	238				29							
11			235				27			88	84	83
12			224						20	91	84	84
13			229				20					
14				249				. 28				
15				250				30				
16				244				28		93	85	83
17				240				26				
18				234				26				
19		239								89	84	85
20		245				30						
21		243				31						
22		242				31						
23		237				29						
24			236			29	29					
25			229				25					
26			216				18					
27							1		26	89	84	84
28									27			
29									22			

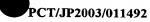
## 表 5

切削性確認試験における各特性の試験結果、計算値、及び補正値

	試験	結果						
No	切削	川性	切	切削補正値				
	実測	計算	Bi用	Se用	Sn用			
30	82	82	82	85	85			
31	83	83	81	85	86			
32	80	80	82	85	83			
33	87	87	86	85	85			
34	89	88	86	86	87			
35	85	85	86	86	83			
36	80	78	81	85	86			
37	85	84	84	86	85			
38	80	79	80	84	84			
39	82	83	82	84	84			
40	83	84	83	85	85			
41	84	84	88	82	83			
42	85	85	88	84	83			

上述した方法に基づいて、各元素毎に、機械的性質への影響を分析するために行なった引張り試験(鋳込み温度1130℃、CO₂鋳型)の結果を第1図から第10図のグラフに表し、また、各元素毎に、切削性への影響を分析するために行なった切削性試験(鋳込み温度1180℃、CO₂鋳型)の結果を第11図から第14図のグラフに表す。なお、第1図から第14図のグラフに示す丸付数字は、表1から表5に示す供試品の番号と対応している。

第11図及び第12図において、各グラフ中に表示された線は、中央が回帰直線であり、その両側の2本の線が推定値の予測区間である。推定値の予測区間とは、回帰直線上のある値を平均として、その上下に正規分布を考えた時に、理論上95%のデータがこの区間内に存在することを表している。また、予測区間の幅の大きさは、回帰直線の信頼性が高ければ高いほど狭くなり、また、データ数にも依存しているので、データ数が多ければ予測区間の幅は狭くなる。この推定値の予測区間の概



19/1

念は、第1図~第10図、第13図、及び第14図にも適用される。 (引張り試験)



Bi含有量と引張り強さ、及び伸びとの関係

第1図は、引張り試験におけるBi含有量と引張り強さとの関係を表したグラフであり、グラフに示すように、Biの含有量を増やすにつれて、-13Bi(式a)の割合で、引張り強さは低下する。

20

第2図は、引張り試験におけるBi含有量と伸びとの関係を表したグラフであり、グラフに示すように、Biの含有量を増やすにつれて、-8Bi(式b)の割合で、伸びも引張り強さと同様に低下する。

#### (切削性試験)

Bi含有量と切削性との関係

第11図は、切削性試験におけるBi含有量と切削性との関係を表したグラフであり、グラフに示すように、Biの含有量を減らすにつれて、10Bi(式j)の割合で切削性に影響を与える。

### (引張り試験)

Se含有量と引張り強さ、及び伸びとの関係

第3図は、引張り試験におけるSe含有量と引張り強さとの関係を表したグラフであり、グラフに示すように、Seの含有量を減らしてゆくと引張り強さが向上するが、0~0.2重量%の間は引張り強さが最高値にて一定となる。

- 一方、0.2重量%以上においては、Seの含有量を増やすにつれて、
- 一30Se(式c)の割合で、引張り強さは低下する。

第4図は、引張り試験におけるSe含有量と伸びとの関係を表したグラフであり、グラフに示すように、Seの含有量を減らしてゆくと伸びも向上するが、約0.2重量%を境に伸び止まる。

- 一方、0.2重量%以上においては、Seの含有量を増やすにつれて、
- 7 Se(式d)の割合で、伸びも引張り強さと同様に低下する。

なお、この範囲における合金の切削性は、表1、3、4記載の供試品



No. 5, 12, 27のデータに示すように、CAC406の切削性の約10%減程度であり、CAC406と略同等の切削条件で加工することができる。

#### . (切削性試験)

Se含有量と切削性との関係

第12図は、切削性試験におけるSe含有量と切削性との関係を表したグラフであり、グラフに示すように、Seの含有量を減らすにつれて、6Se(式k)の割合で切削性に影響を与える。

#### (引張り試験)

Sn含有量と引張り強さ、及び伸びとの関係

第5図は、引張り試験におけるSn含有量と引張り強さとの関係を表したグラフであり、グラフに示すように、低領域では、Snの含有量の増加に伴い、引張り強さが向上するが、4.4重量%付近でピークとなり、それ以上の含有では、引張り強さは低下する。

これは、Sn4重量%付近から、最終凝固部に濃化された溶質の影響により、 $\alpha+\delta$ 相が析出することが原因と考えられる。Snの含有量が引張り強さに与える影響は、 $-3.6Sn^2+32Sn$ (式e)で表すことができる。

第6図は、引張り試験におけるSn含有量と伸びとの関係を表したグラフであり、第5図のグラフの引張り強さの特性と略同じ傾向を示した。Snの含有量が伸びに与える影響は、-3.  $3Sn^2 + 26Sn$  (式 f)で表すことができる。

#### (切削性試験)

Sn含有量と切削性との関係

第13図は、切削性試験におけるSn含有量と切削性との関係を表したグラフであり、グラフに示すように、-1.8Sn (式m)の割合で



切削性に影響を与える。

この負の係数-1.8によって、実用成分範囲内で直線的に切削性が 低下することがわかる。

#### (引張り試験)

Zn含有量と引張り強さ、及び伸びとの関係

第7図は、引張り試験におけるZn含有量と引張り強さとの関係を表したグラフであり、グラフに示すように、Znの含有量が約6%~10%まで変動しても、引張り強さにはほとんど影響しなかった。従って、後述する引張り強さの関係式Aには、Zn含有量の影響を考慮しなかった。

第8図は、引張り試験におけるZn含有量と伸びとの関係を表したグラフであり、グラフに示すように、Znの含有量を増してゆくと、1.4Zn (式g)の割合で、伸びが向上する傾向を示している。

### (切削性試験)

Zn含有量と切削性との関係

第14図は、切削性試験におけるZn含有量と切削性との関係を表したグラフであり、グラフに示すように、実用範囲内( $5.0 \sim 10.0$  重量%)においての影響は皆無と言える。

#### (引張り試験)

Ni含有量と引張り強さ、及び伸びとの関係

第9図は、引張り試験におけるNi含有量と引張り強さとの関係を表したグラフであり、グラフに示すように、Niの含有量が引張り強さに与える影響は、-26Ni $^2+32N$ i(式h)で表すことができる。

第10図は、引張り試験におけるNi含有量と伸びとの関係を表したグラフであり、グラフに示すように、Niの含有量が伸びに与える影響は、-7.8Ni<sup>2</sup> +11.6Ni(式i)で表すことができる。引張り強さと同様にピークが存在し、そのNi含有量は約0.75重量%で

ある。

実験値に基づき、下記A~Cの関係式(特性式)を得た。

この関係式に各成分値を代入することにより、材料の量産レベルでの 材料特性を、その都度、実験を行わずとも把握でき、JISなどの規格 を満足する銅基合金を得ることができる。

引張り強さの関係式Aについて

 $-3.6 \text{ S n}^2 + 32 \text{ S n} - 13 \text{ B i} - 30 \text{ (S e} - 0.2) - 26$ N i <sup>2</sup> + 32 N i + (185 ± 20) > 195

式a+式c+式e+式hにより導き出された式で、Ni=0でもよい。 185は、実測値から得た補正定数であり、 $\pm 20$ は、製造上の誤差を 吸収する定数である。

この式を用いることにより、その都度、各成分値を調整して実験を行なわずとも、計算に基づいて、引張り強さの実測値を予測することができる。

なお、この式によれば、Seの含有が引張り強さに与える影響は、Biに比べて約2倍である。

伸びの関係式Bについて

1. 4 Z n - 3.  $3 \text{ S n}^2 + 26 \text{ S n} - 8 \text{ B i} - 7 \text{ (S e} - 0$ . 2) -7.  $8 \text{ N i}^2 + 1 1$ .  $6 \text{ N i} - (23 \pm 3) > 15$ 

・式b+式d+式f+式g+式iにより導き出された式で、Ni=0でもよい。-23は、実測値に基づいて得られた補正定数であり、±3は、製造上の誤差を吸収する定数である。右辺15は、CAC406のJI S規格下限値であり、関係式Bを満たすことによって、CAC406の JIS規格値を満たすこととなる。

SeとBiの係数を比較すると、それぞれー7、一8であることから、 これら元素が伸びに与える影響は略同等であり、これは引張り強さとは



違った傾向を示す。

WO 2004/022804

切削性の関係式Cについて

 $-1.8 S n + 10 B i + 6 S e + (79 \pm 2) > 80$ 

式j+式k+式mにより導き出された式であり、Sn、Bi、Seをパラメータに用いた3元1次式によって表される。

Znが切削性に与える影響は、第14図により、実用範囲内(5.0~10.0重量%)においての影響は皆無と言えるため省略した。

また、79は、実測値から得られた補正定数であり、±2は、製造上の誤差等が試験結果に与える影響を加味したもので、これら誤差を吸収するための数値となっている。右辺の定数80は、量産レベルでの加工実績からの経験値であり、つまり、当鉛レス材料とCAC406とを比較して、当鉛レス材料に80%程度の切削性を持たせることで、CAC406と同等の切削条件で加工ができることを表す数値である。

従って、各成分が切削性に与える影響は、次の通りである。

Biは第11図に示すように、10Bi (式j)の割合で切削性に影響を与える。

Seは第12図に示すように、6Se(式k)の割合で切削性に影響を与える。

Snは第13図に示すように、-1.8Sn(式m)の割合で切削性に影響を与える。この負の係数-1.8によって、当材料の実用成分範囲内で直線的に切削性が低下することがわかる。

#### (鋳造性試験)

次に、本発明における銅基合金の鋳造性について分析を行う。

青銅鋳物は、凝固温度範囲が広いため、マッシー型の凝固様式となってデンドライト間隙に微細な収縮巣を発生させる。その結果、鋳物の耐圧性能(鋳造性)を著しく劣化させる傾向がある。青銅中においてPb



は、このデンドライト間隙に凝集し、微細な収縮巣を埋める役割を持つ。

Pbを含有しない本発明合金では、このPbの役割をBiやSeの含有によって補っている。しかし、これらBiやSeの含有及び含有量が鋳物の耐圧性能に与える影響はあまり知られておらず、不必要にBiやSeを含有させ、材料コストを高くし、機械的性質を低下させてしまう可能性がある。

そこで、Bi及びSeが鋳物の鋳造性に与える影響について調査を行い、Bi及びSeの最適配合量を決定すると同時に、Se含有の有意性を明確にする。

青銅合金は、鋳物内部に微細な収縮巣が発生しやすいことは上記の通りであるが、この傾向は徐冷される鋳物の厚肉部で特に顕著となる。これを質量効果という。質量効果の程度の評価を行うために、階段状鋳物試験片を作製し、これを切断して染色浸透探傷試験を行った。また、非固溶物(Bi相、Se-Zn相)量の体積比率の測定を併せて行った。

先ず、染色浸透探傷試験の試験方法、及び試験結果を説明する。

第15図は、階段状鋳型の鋳造方案である。階段状鋳物の鋳造方案では、湯道にφ70×120の押湯を取り付けることが一般的であるが、第15図に示すように、本試験では、あえて押湯を取り除いた。これは青銅鋳物の実生産を考慮したもので、実生産の場合、型1枠における取り付け個数、鋳物形状の複雑さ、歩留り等の問題から、効果的な押湯を取り付けることが困難なためである。

階段状鋳物試験片の鋳造条件は、溶解は15 Kg·高周波実験炉で行い、溶解量は12 Kgとし、鋳込み温度1180℃、鋳込み時間7秒、鋳型はCO₂鋳型、脱酸処理はP270ppm添加とした。

なお、染色浸透探傷試験は、試験片の切断面に浸透液を吹き付け、これを10分間放置した後に浸透液を拭き取り、さらに、現像液を吹き付



けて切断面に浮き出る赤色表示により、鋳造欠陥の有無を判定する試験である。

表 6 に、各供試品の化学成分値を表す。

表 6

供試品 No	化学成分値(単位:重量%、但LPはppm)									
	Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	Р			
1	88.2	8.03	3.75	0.00	0.00	< 0.001	242			
2	88.0	7.93	. 3.72	0.40	0.00	< 0.001	261			
3	87.9	7.83	3.68	0.60	0.00	< 0.001	261			
4	87.9	7.74	3.62	0.76	0.00	< 0.001	259			
5	87.1	8.05	3.73	1.11	0.00	< 0.001	253			
6	86.5	7.94	3.76	1.78	0.00	< 0.001	271			
7	85.6	7.87	3.84	2.72	0.00	< 0.001	292			
8	87.9	7.79	3.84	0.43	0.08	< 0.001	246			
9	87.8	7.80	3.70	0.60	0.07	< 0.001	241			
10	87.3	8.08	3.76	0.81	0.08	< 0.001	252			
11	87.5	8.07	3.85	0.40	0.18	< 0.001	268			
12	87.7	7.88	3.71	0.59	0.17	< 0.001	233			
13	87.1	8.05	3.78	0.81	0.16	< 0.001	266			
14	87.1	7.83	3.75	1.10	0.15	< 0.001	270			

表7に、各供試品の染色浸透探傷試験の試験結果を表す。

第16図及び第17図は、染色浸透探傷試験の試験結果を示した写真 であり、赤く表示されている位置には、鋳造欠陥が存在することを示し ている。

染色浸透探傷試験結果より、供試品No.6,7,14を合格とする。合格の定義は、従来材料であるCAC406 (JIS)と同等の鋳造性を持ち、同様の鋳造方案での生産が可能である (〇)とした。供試品No.5,13に関しては、引け巣が確認できるが、これもCAC406と同様の鋳造方案で対応できると考え、合格 (Δ)とする。ただし、製品形状や鋳造条件によっては、欠陥の発生する製品もあり、鋳造条件や

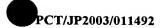
鋳造方案に多少の変更を加えなければならないと思われる。その他の供 試品に関しては、不合格(×)とする。不合格となったものに関しても、 鋳造方案の変更や鋳造によって良品の鋳造は可能ではあるが、コストと 手間がかかることは否めない。

表 7

供試品 No	Bi含有量	Se含有量	Bi相	Se-Zn相	非固溶物量	非固溶物量	染色浸透探傷
Берхии но	重量%	重量%	Vol%	Vol%	実測値Vol%	理論値Vol%	試験結果
1	0.00	0.00	0.00	_	0.00	0.00	×
2	0.40	0.00	0.35	_	0.35	0.37	×
3	0.60	0.00	0.53	-	0.53	0.56	×
4	0.76	0.00	0.95	-	0.95	0.71	×
5	1.11	0.00	1.07	-	1.07	1.03	Δ
6	1.78	0.00	1.35	-	1.35	1.65	0
7	2.72	0.00	2.65	_	2.65	2.53	0
8	0.43	0.08	0.35	0.20	0.55	0.63	×
9	0.60	0.07	0.62	0.28	0.90	0.76	×
10	0.81	0.08	0.87	0.32	1.19	0.98	×
11	0.40	0.18	0.47	0.43	0.90	0.89	×
12	0.59	0.17	0.70	0.41	1.11	1.03	×
13	0.81	0.16	0.72	0.48	1.20	1.21	Δ
14	1.10	0.15	0.97	0.52	1.49	1.45	0

次に、非固溶物(Bi相、Se-Zn相)量の体積比率の測定方法、及び測定結果を説明する。

非固溶物とは、合金中のマトリックスに固溶せず、結晶粒界や粒内に存在する元素や化合物のことをいう。この非固溶物は、青銅鋳物特有の凝固様式によるミクロポロシティーに侵入し、これを埋める作用を有するので、引け巣等の鋳造欠陥の発生を抑制し、鋳造品の耐圧性を確保した健全な鋳物を得ることができる。非固溶物の例として、大多数が単独で存在するBi、Pbや、化合物として存在するSe(Bi-Se、Se-Znなど)等が挙げられる。



なお、第18図は、非固溶物(Bi相、Se-Zn相)を示した金属 組織写真(倍率400倍)である。

また、Bi含有量、Se含有量とは、合金中におけるBiやSeの含有量を成分値(単位:重量%)として示したものであり、Bi相析出量、Se-Zn相析出量とは、合金中におけるBiやZnとの化合物として存在するSe-Znの含有量を体積比率(単位:Vol%)として示したものである。

非固溶物量は、合金中の組成から算出することができ、以下にその手順を示す。

まず、X線解析により合金中に存在する非固溶物の種類を特定する。その後、EPMA(電子線マイクロアナライザー)、EDX(エネルギー分散型X線分析器)などを用いて面分析(マッピング)を行い、X線解析により特定された非固溶物毎にその存在比率を算出する。このようにして算出した各供試品の非固溶物量を表7に表す。供試品の形状は、JIS4号引張り試験片であり、この評点中央部断面を対象に分析した。なお、Vol%(体積比率)とは、合金全体に対する非固溶物量の体積比のことをいう。また、表中の非固溶物量実測値は、非固溶物を構成するBi相、及びSe-Zn相のVol%の合計値を表している。

非固溶物量の減少に伴い、引け巣が発生する傾向が確認された。具体的には非固溶物量が、合金全体に対する体積比率として1.4 Vol%を下回ると引け巣が生じ、さらに、0.95 Vol%を下回ると、引け巣が多数発生した。一方、非固溶物量が0.95 Vol%より多くなると引け巣は減少した。

従って、非固溶物量は、0.95Vol%より多い1.0Vol%以上、よりCAC406と同等の鋳造性を得るためには、1.4Vol%以上確保するのが有効である。



ここで、非固溶物量の上限について説明する。

表 8 に、各供試品の成分値(重量%)、引張り強さ(N/mm²)、伸び(%)、切削性(%)、及び非固溶物量(Vol%)の計算結果を示す。

表 8

WO 2004/022804

供試品 No	化学成分值(単位:重量%)						引張り	伸び	切削	非固溶物量
Drawing 110	Zn	Sn	Bi	Se	Se Ni Cu		N/mm <sup>2</sup>	%	%	Vol%
15	10	4.4	3.16	0	0	残部	215	17	103	2.93
16	10	4.0	3.86	0	0.61	残部	215	17	109	3.58
17	10	4.4	1.74	0.87	0	残部	215	23	96	4.10
18	10	4.4	2.08	1.04	0.61	残部	215	23	98	4.90
19	10	4.4	2.14	1.07	0.61	残部	212	23	97	5.04

表8において、供試品No. 15、No. 16は、Pb代替成分としてBiのみを含有するものであり、供試品No.  $17\sim$ No. 19は、Pb代替成分としてBi及びSeを含有するものである。なお、供試品No.  $17\sim$ No. 19は、SeをBi-Seの母合金として添加したものであり、Bi-Seの母合金は、その組成がBi:Se=2:1になっているため、Seを添加するときには、BiはSeの2倍量添加される。

供試品No. 17~No. 19は、Snを合金の引張強さへの寄与度 が最大となる4. 4重量%含有させている。

また、供試品No.18及び19は、Niを合金の引張強さへの寄与度が最大となるO.61重量%含有させて強度を高め、Bi-Seの含有量を増加させたものである。

表 8 に示すように、非固溶物量が 4.90 V o 1%を越えると、引張り強さが CAC 406 の規格値 195 N/m m<sup>2</sup> の + 20 の製造誤差を考慮した 215 N/m m<sup>2</sup> を下回ることが判明した。

従って、Biの含有を最少に抑えてSeの含有を最大にすると共に、 切削性、鋳物の健全性、及び機械的性質を確保することが可能である非





固溶物量として、4.90Vol%を非固溶物量の上限値とし、1.0 Vol%を下限値とするのが望ましい。

次に、BiやSeが非固溶物量の確保に、どれくらいの割合で作用しているかについて、表7の実測、及び試験結果に基づいて説明する。

鉛代替成分としてBiのみを含有し、1.4Vol%以上の非固溶物量を確保するためには、1.5重量%以上のBiの含有が必要である。これに対し、鉛代替成分として、Bi及びSeを含有した場合では、Seを約0.1 $\sim$ 0.25重量%含有することにより、Biの含有量を0.7 $\sim$ 1.2重量%に抑制した状態で、略同量の非固溶物量を確保することができる。

これは、非固溶物量のうち、Biなどは一般に単独で組織中に存在し、Biの1重量%は、非固溶物量(Bi相)0.9Vol%程度に相当するのに対し、Seは、主にSe-Zn等の金属間化合物として存在することによって、Seの1重量%は、非固溶物量(Se-Zn相)2.9Vol%程度に相当し、合金中における非固溶物量の体積比率が多く確保されることによる。

さらに、グラフを用いて説明する。

Bi含有量(重量%)とBi相の析出量(Vol%)の関係を第19図に、Se含有量(重量%)とSe-Zn相の析出量(Vol%)の関係を第20図に示す。

第19図に示すグラフの回帰直線より、Bi相は、Biの含有量(重量%)に対し、0.93倍の体積を占めることがわかる。

また、第20図に示すグラフの回帰直線より、Se-Zn相は、Seの含有量(重量%)に対して2.86倍の体積を占めることがわかる。

Seは、Se自らの比重の軽さ(Biと比較)と、Znとの金属間化合物を作ることによって、非固溶物の析出量(Se-Zn相)がBiの





3倍量得られる。

従って、Seを含有することにより、Biの含有量を抑えることができ、希少元素であるPb代替成分の含有総量を抑制し、材料コストを低減させると共に、効果的に非固溶物量を確保することができ、鋳造欠陥の発生を抑制し、耐圧性に優れた鉛レス銅合金を得ることができる。

なお、表 7 における非固溶物量理論値とは、第 1 9 図に示すグラフで得られた直線の回帰式 Y = 0. 9 3 X に B i 含有量 (重量%)を代入し、第 2 0 図に示すグラフで得られた直線の回帰式 Y = 2. 8 6 X に S e 含有量 (重量%)を代入し、それぞれ得られた値を加えることで表される理論値である。

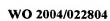
つまり、非固溶物量理論値とは下式にて表される。

非固溶物量理論値(Vol%)=0.93Bi(重量%)+2.86 Se(重量%)

表7に示すように、非固溶物量の実測値と理論値には、やや開きのある供試品もあるが、比較的正しく近似されていることから、上記理論式に各成分値を代入することにより、材料の量産レベルでの非固溶物量を、その都度、実験を行わずとも把握でき、鋳造欠陥の発生を抑制し、耐圧性等に優れた鉛レス銅基合金を得ることができる。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、従来から一般に用いられてきた青銅合金(CAC406)と同等の切削性を確保しつつ、CAC406と同等以上の機械的性質を有するため、このCAC406を含む鉛レス青銅合金材料が主に使用されるバルブ、コック、継手等の一般配管器材などにもCAC406等と同等以上の機能を発揮しながら使用可能であり、この場合、高価な希少元素であるSe、Bi等の添加料を低減することができる。また、鋳造





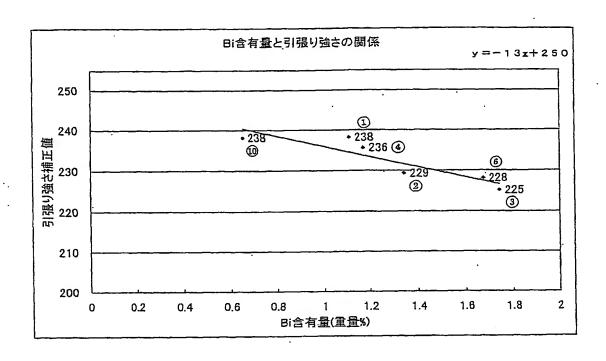
性、耐食性、被削性、耐圧性に優れ、溶融時の湯流れも良好であるため、一般配管機材以外にも、複雑な形状の各種の鋳物部品に適用することが可能である等の効果を奏する。



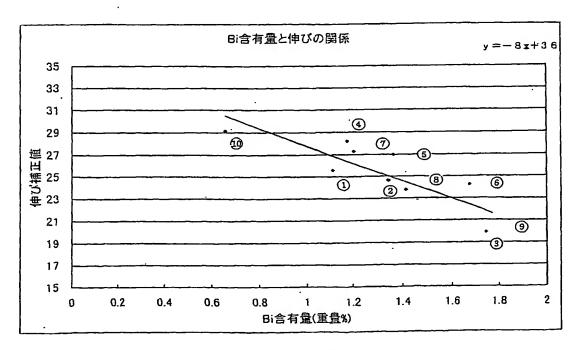
## 請求の範囲

- 1. 少なくとも、 $Sn:2.8\sim5.0$ 重量%、 $Bi:0.4\sim3.0$ 重量%、 $0<Se\leq0.35$ 重量%を含有することにより、所定の切削性、及び鋳物の健全性を確保しつつ、機械的性質を向上させたことを特徴とする銅基合金。
- 2. 請求の範囲第1項におけるSeの含有量は、0. 2重量%以下である銅基合金。
- 3. Sn: 3. 5~4. 5重量%を含有した請求の範囲第1項又は第2項に記載の銅基合金。
- 4. 0 < P < 0. 5 重量%を含有した請求の範囲第1項乃至第3項の何れか1項に記載の銅基合金。
- 5. Ni:3.0重量%以下を含有した請求の範囲第1項乃至第4項の何れか1項に記載の銅基合金。
- 6. 少なくとも、Sn、Bi、Seを含有した銅基合金であって、この うちPbの代替成分による非固溶物量を、1. 0 Vol%以上含有し、 鋳造欠陥の発生を抑制したことを特徴とする銅基合金。
- 7. 上記非固溶物量を少なくとも、Biにより確保した請求の範囲第6項に記載の銅基合金。
- 8. 上記非固溶物量を少なくとも、Bi、Seにより確保した請求の範囲第6項に記載の銅基合金。
- 9. 上記非固溶物量の含有を、4. 90 V o 1 %以下とした請求の範囲 第6項乃至第8項の何れか1項に記載の銅基合金。
- 10.請求の範囲第1項乃至第9項の何れかに記載の合金を用いて製造した鋳塊と加工成形された接液部品。

第1図



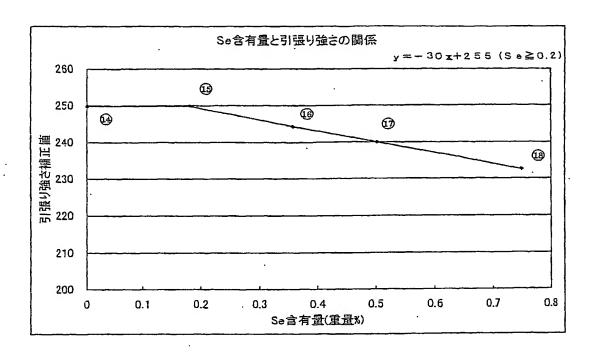
第2図



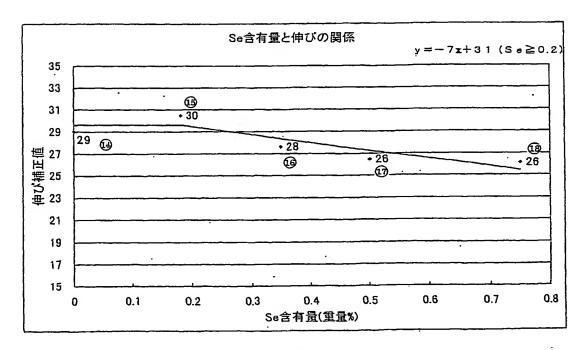
差替え用紙(規則26)



第3図



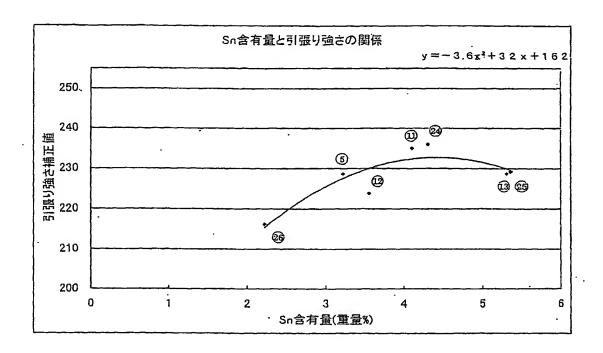
第4図



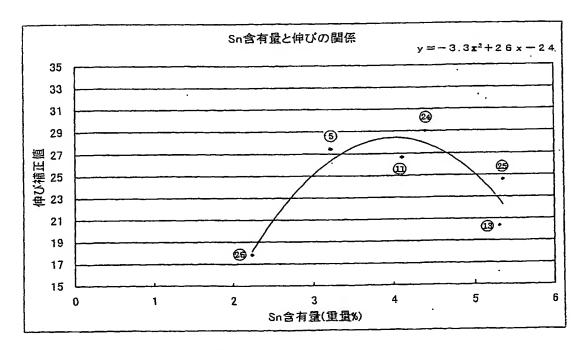
差替え用紙 (規則26)



第5図



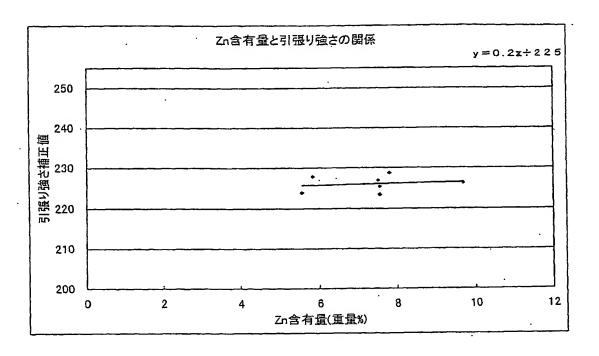
第6図



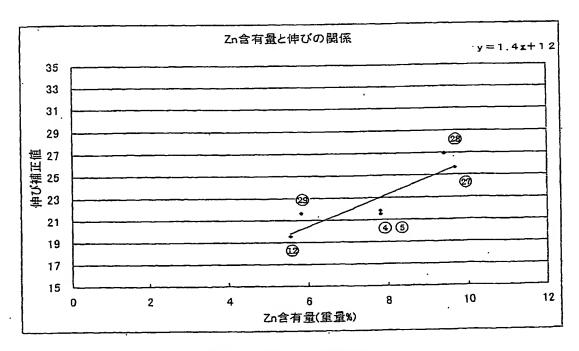
差替え用紙(規則26)



第7図



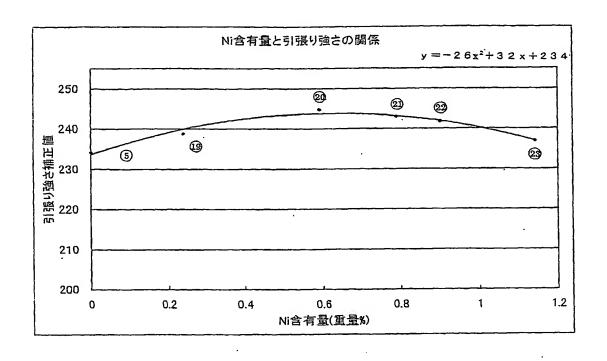
第8図



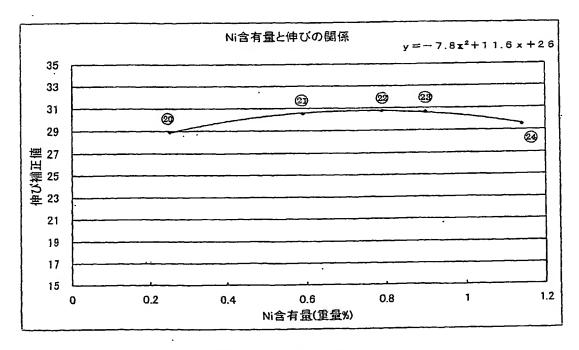
差替え用紙 (規則26)



第9図



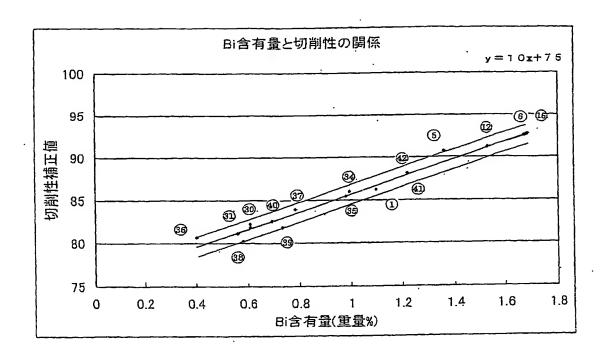
第10図



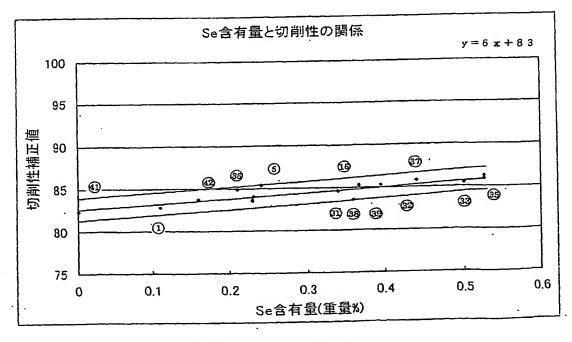
差替え用紙(規則26)



第11図

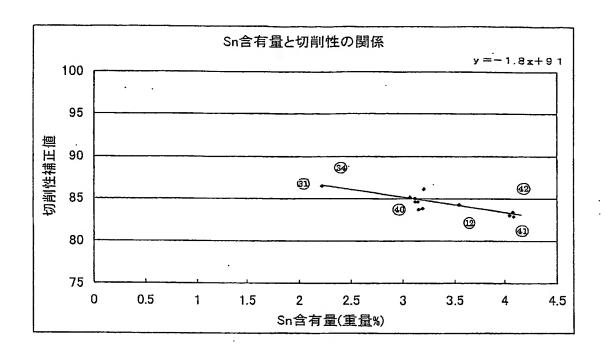


第12図

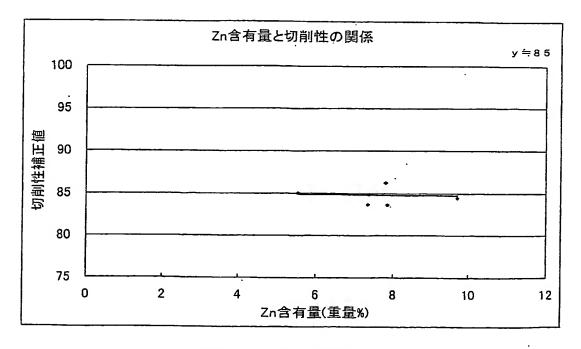


差替え用紙(規則26)

第13図

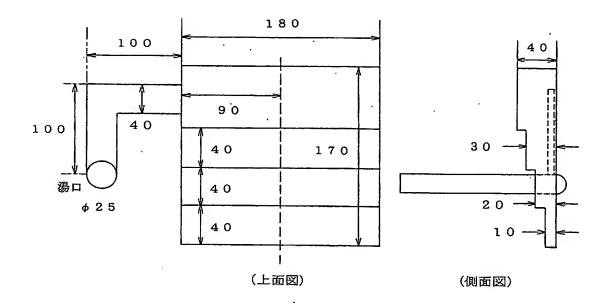


第14図

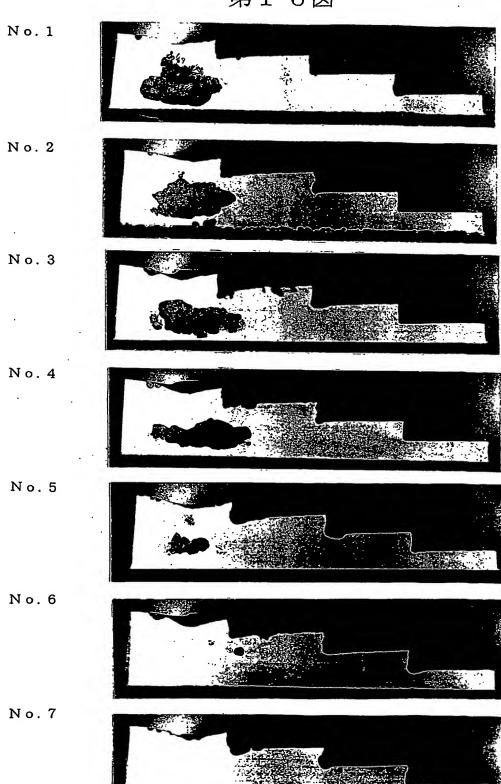


差替え用紙(規則26)

第15図



## 第16図



BEST AVAILABLE COPY

差替え用紙 (規則26)

No.12

No. 13

No. 14

## 10/13

## 第 1 7 図



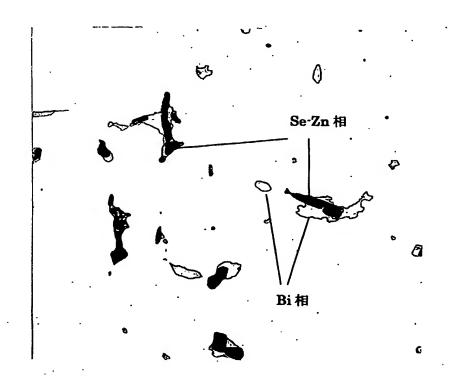
No. 9

No.10

No.11

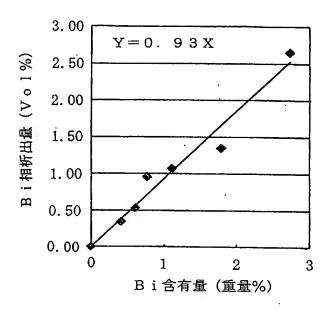
BEST AVAILABLE COPV 差替え用紙 (規則26)

第18図



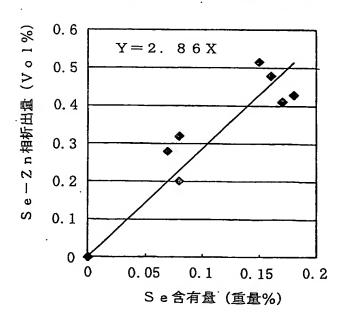
## 第19図

Bi含有量とBi相析出量の関係



第20図

Se含有量とSe-Zn相析出量の関係



第21図

